

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 03/13739

27.10.03

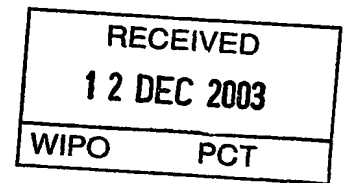
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年11月 7日

出願番号
Application Number: 特願2002-323966
[ST. 10/C]: [JP 2002-323966]

出願人
Applicant(s): 鐘淵化学工業株式会社



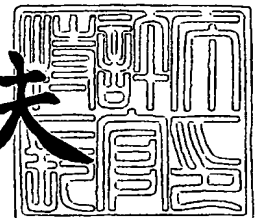
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2003年11月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 SGA-4090
【提出日】 平成14年11月 7日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B32B 27/00
C08J 7/00
C09J179/08

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市比叡辻 2-5-8-105

【氏名】 長谷 直樹

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市下阪本 3-15-11

【氏名】 松久保 慎治

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市木の岡町 24-7-106

【氏名】 辻 宏之

【発明者】

【住所又は居所】 京都府山科区音羽前出町 33-1-702

【氏名】 伏木 八洲男

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 武田 正利

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐熱性フレキシブル積層板の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱融着性を有する耐熱性フィルムに金属箔を連続的に貼り合わせてなる積層板の製造方法であって、貼り合わせ後の冷却過程において、積層板の端部の温度が中央部に比べて、同じ若しくはそれ以上の温度で冷却されることを特徴とする積層板の製造方法。

【請求項 2】 前記端部の温度が中央部に比べて 4 0 ℃ 以上高いことを特徴とする請求項 1 記載の積層板の製造方法。

【請求項 3】 熱ロールラミネート装置を用いて貼り合わせることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の積層板の製造方法。

【請求項 4】 前記熱ロールラミネート装置の加圧面と被積層材料との間に保護材料を配置し、2 0 0 ℃ 以上で熱ラミネートを行って保護材料と被積層材料とを軽く密着させておき、冷却後に該保護材料を積層板から剥離することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の積層板の製造方法。

【請求項 5】 前記熱融着性を有する耐熱性フィルムが、非熱可塑性ポリイミドフィルムの表面に熱融着成分を有する樹脂を配したものであることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の積層板の製造方法。

【請求項 6】 前記耐熱性フィルムの熱融着成分が、熱融着成分 1 0 0 重量％に対して、熱可塑性ポリイミドを 5 0 重量％以上含有することを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の積層板の製造方法。

【請求項 7】 前記金属箔が、厚み 5 0 μ m 以下の銅箔であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の積層板の製造方法。

【請求項 8】 前記保護材料が、非熱可塑性ポリイミドフィルムであることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の積層板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱融着性を有する耐熱性フィルムに金属箔を連続的に貼り合わせて

なる積層板の製造方法に関する。特に、電子電気機器等に用いられる耐熱性フレキシブル積層板の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

例えば、電子電気機器用印刷回路基板等に用いられる積層板には、金属箔が熱硬化性樹脂等の熱硬化型接着剤によって貼付された積層板（以下、熱硬化型の積層板と表す）と、熱可塑性樹脂等の熱融着型接着剤によって貼付された積層板（以下、熱融着型の積層板と表す）がある。

【0003】

熱硬化型の積層板の製造方法は、従来より種々研究されており、樹脂含浸紙、樹脂含浸ガラス布等と金属箔を多段プレスや真空プレスを用いてプレスし、その後、高温で数時間熱硬化させてリジッド積層板を得る方法や、ロール状の材料を1対の熱ロールラミネート装置（熱ラミ装置）に挟んでラミネートし、その後、高温で数時間熱硬化させてフレキシブル積層板を得る方法、熱ラミ装置の代わりにダブルベルトプレス装置を用いて熱ラミネートする方法等が実施されている。

【0004】

上記した熱硬化型の積層板を製造する場合、加圧加熱成形温度は200℃より低い場合が殆どである。この程度の加熱温度では、被積層材料にかかる熱応力が小さく、積層板の外観への影響は少ない。

【0005】

ところが、熱融着型の積層板を製造する場合、接着層を構成する熱可塑性樹脂のガラス転移温度（ T_g と表す）以上の温度で加圧加熱を行わなければ熱融着ができない。一方、電子電気機器用積層板は、部品実装の過程で高温加熱を受けるので、接着層を構成する熱可塑性樹脂には少なくとも180℃以上の T_g が求められる。更にその熱融着のためには200℃以上の熱ラミネート温度が必要となる。例えば、特許文献1～4等の開示されている。

【0006】

上記の様な高温でのラミネートでは、積層板にかかる温度が極めて高温なため、様々な力の影響を受けやすく、ラミされた積層板の端部がひらひらと波打つ「

端部波うち」現象が発生する。この端部波うち、つまり、積層板端部のフラット性がない状態になると、積層板にフォトリジストを塗布・露光・現像、銅箔エッチングして回路パターンを形成する時に、積層板裏面からの真空引きで積層板がうまく固定できず、パターンずれが生じる問題があった。

【0007】

【特許文献1】

特開平4-33848号公報

【0008】

【特許文献2】

特開平11-300887号公報

【0009】

【特許文献3】

特許第2652325号公報

【0010】

【特許文献4】

特開平9-116254号公報

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、耐熱性フレキシブル積層板の端部が波うつことにより回路形成工程でパターンがずれやすいという課題を解決し、外観良好な耐熱性フレキシブル積層板を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

端部波うちの発生メカニズムについて以下に詳細に考察する。高温加圧によって被積層材料が貼り合わされた後の冷却過程において、中央部に比べて端部の方が先に温度が下がることから、中央部と端部で温度差が生じる。温度が異なれば積層板の収縮量も異なるため、中央部に比べて端部の方がより収縮する形となる。例えば連続で製造する場合、積層板を巻き取る力、つまり、積層板には巻取り張力がかかっている。冷却過程において中央部より端部の方が収縮した状態で、

巻取り張力がかかると、端部が引き伸ばされ塑性変形する。その後、常温まで冷却されると、端部が塑性変形した分だけ余った状態になり、端部がヒラヒラした状態、つまり「端部波うち」現象が発生する。

【0013】

上記メカニズムをもとに、本発明者らは積層板の端部波うちを改善する方法について鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

【0014】

即ち、本発明は、熱融着性を有する耐熱性フィルムに金属箔を連続的に貼り合わせてなる積層板の製造方法であって、貼り合わせ後の冷却過程において、積層板の端部の温度が中央部に比べて、同じ若しくはそれ以上の温度で冷却されることを特徴とする積層板の製造方法である。

【0015】

好ましい実施態様は、前記端部の温度が中央部に比べて40℃以上高いことを特徴とする前記の積層板の製造方法に関する。

【0016】

更に好ましい実施態様は、熱ロールラミネート装置を用いて貼り合わせることを特徴とする前記いずれかに記載の積層板の製造方法に関する。

【0017】

更に好ましい実施態様は、前記熱ロールラミネート装置の加圧面と被積層材料との間に保護材料を配置し、200℃以上で熱ラミネートを行って保護材料と被積層材料とを軽く密着させておき、冷却後に該保護材料を積層板から剥離することを特徴とする前記いずれかに記載の積層板の製造方法に関する。

【0018】

更に好ましい実施態様は、前記熱融着性を有する耐熱性フィルムが、非熱可塑性ポリイミドフィルムの表面に熱融着成分を有する樹脂を配したものであることを特徴とする前記いずれかに記載の積層板の製造方法に関する。

【0019】

更に好ましい実施態様は、前記耐熱性フィルムの熱融着成分が、熱融着成分100重量%に対して、熱可塑性ポリイミドを50重量%以上含有することを特徴

とする前記いずれかに記載の積層板の製造方法に関する。

【0020】

更に好ましい実施態様は、前記金属箔が、厚み $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の銅箔であること
を特徴とする前記いずれかに記載の積層板の製造方法に関する。

【0021】

更に好ましい実施態様は、前記保護材料が、非熱可塑性ポリイミドフィルムで
あることを特徴とする前記いずれかに記載の積層板の製造方法に関する。

【0022】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0023】

本発明の製造方法により得られる積層板の用途は特に限定されるものではない
が、主として電子電気機器用のフレキシブル積層板として好適に用いることがで
きる。

【0024】

本発明における熱融着性を有する耐熱性フィルムとしては、例えば、熱融着性
を有する樹脂から成る単層フィルム、熱融着性を有さないコア層の両側若しくは
片側に熱融着性を有する樹脂層を形成して成る複数層フィルム、紙、ガラスクロ
ス等の基材に熱融着性を有する樹脂を含浸したフィルム等が挙げられる。ただし
、ガラスクロス等の剛性のある基材を使用すると屈曲性が劣ることから、耐熱性
フレキシブル積層板用の上記フィルムとしては、熱融着性を有する樹脂から成る
単層フィルム、熱融着性を有さないコア層の両側若しくは片側に熱融着性を有す
る樹脂層を形成して成る複数層フィルムが特に好ましい。

【0025】

なお、本発明における熱融着性とは、ガラス転移温度 (T_g) 以上の熱を加え
ることによってフィルムの弾性率が低下し、被積層材料と貼り合わせることが可
能になる性質を意味する。また耐熱性とは、連続して 200°C 以上での使用に耐
える性質を意味する。

【0026】

前記熱融着性を有する樹脂としては、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリ（メタ）アクリレート、熱可塑性ポリイミド等が例示されるが、中でも耐熱性の点から、熱可塑性ポリイミド成分を含有するもの、具体的には、熱可塑性ポリアミドイミド、熱可塑性ポリエーテルイミド、熱可塑性ポリエステルイミド等を含有するものが好適に用いられ得る。上記の熱可塑性ポリイミドは、熱融着性成分100重量%に対して50重量%以上含有することが好ましく、更には70重量%以上含有することがより好ましい。接着性向上のために、前記熱融着性成分にエポキシ樹脂、フェノール樹脂、反応性基を有するアクリル樹脂のような熱硬化性樹脂等を配合しても良い。各種特性の向上のために熱融着成分には種々の添加剤が配合されていても構わない。

【0027】

本発明における熱融着性を有する耐熱性フィルムの構成は、耐熱性であって、熱融着性を有する樹脂層を外側に有するものであれば、特に制限はない。例えば、熱融着性の樹脂のみから成る単層でも構わないが、寸法特性等の観点から、熱融着性を有さないコア層の両側に熱融着性を有する樹脂層を配する3層構造のフィルムであることが好ましい。また熱融着性を有さないコア層の片面に熱融着性を有する樹脂層を配する2層構造のフィルムも使用できる。ただし、2層構造の場合には、金属箔を積層した後の反りを防ぐため、熱融着層を配さない面に裏打ち層を設けることが好ましい。

【0028】

前記の熱融着性を有さないコア層は、耐熱性があれば特に限定されず、例えば、非熱可塑性ポリイミドフィルム、アラミドフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリアリレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム等が挙げられるが、電気特性の観点から、非熱可塑性ポリイミドフィルムが特に好ましい。

【0029】

本発明における前記耐熱性フィルムの好適な構成として、例えば、非熱可塑性ポリイミドフィルムの両面若しくは片面に熱可塑性ポリイミドを配したフィルムが挙げられる。

【0030】

本発明における熱融着性を有する耐熱性フィルムの作製方法については特に限定しないが、例えば熱融着性を有する樹脂を含有する単層である場合、ベルトキャスト法、押出法等により製膜して得ることができる。また、例えば熱融着性を有する耐熱性フィルムの構成が、熱融着層／熱融着性を有さないコア層／熱融着層という3層からなる場合、熱融着性を有さないコア層（例えば、耐熱性フィルム）の両面に熱融着性を有する樹脂を、片面ずつ、もしくは両面同時に塗布して3層のフィルムを作製する方法や、耐熱性フィルムの両面に熱融着性を有する樹脂層のフィルムを貼り合わせて3層のフィルムを作製する方法があげられる。熱融着性を有する樹脂を塗布して3層のフィルムを作製する方法において、特に熱融着成分として熱可塑性ポリイミドを使用する場合、例えば、前駆体であるポリアミック酸の状態耐熱性フィルムに塗布し、次いで乾燥させながらイミド化を行う方法と、そのまま可溶性ポリイミド樹脂を塗布し、乾燥させる方法があげられ、熱融着層を形成する方法は特に問わない。その他に、熱融着層／熱融着性を有さないコア層／熱融着層のそれぞれの樹脂を共押出して、一度に熱融着性を有する耐熱性フィルムを製膜する方法もあげられる。

【0031】

本発明における金属箔としては、特に限定しないが、例えば、銅箔、アルミ箔、SUS箔等があげられる。中でも、電子電気機器用に用いられる積層板の場合、導電性及びコストの点から銅箔を用いるのが好ましい。また、前記銅箔の厚みについては、銅箔の厚みが薄いほど回路パターンの線幅を細線化できることから、 $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。厚みが $18\mu\text{m}$ 以下の銅箔は、それ以上の厚みを有する銅箔に比べてコシがなく、熱ラミネートする際にシワを生じやすいため、特に $18\mu\text{m}$ 以下の銅箔を用いる場合に本発明は顕著な効果を発揮する。また、銅箔の種類としては圧延銅箔、電解銅箔等が挙げられるが特に制限はなく、これらの表面に熱融着性を有する樹脂等の接着剤が塗布されていても構わない。

【0032】

本発明において、熱融着性を有する耐熱性フィルムに金属箔を連続的に貼り合

わせる装置は、加熱及び加圧できるものであれば特に制限されず、例えば、単動プレス装置、真空プレス装置、オートクレーブ装置、熱ロールラミネート装置、ダブルベルトプレス装置等があげられる。この中で、連続的生産に適する点から、熱ロールラミネート装置、ダブルベルトプレス装置が好ましい。バッチで生産するものに比べて連続的に生産することで生産性が向上しロスも少なくなるので好ましい。

【0033】

熱ロールラミネート装置については、被積層材料を加熱して圧力を加えてラミネートする装置であれば特に制限はない。加熱方法については、所定の温度で加熱することができるものであれば特に制限されず、例えば、熱媒循環方式、熱風加熱方式、誘電加熱方式等が挙げられる。加熱温度は、一般に200℃以上であることが好ましく、例えば、電子部品を実装するために積層板が雰囲気温度240℃の半田リフロー炉を通過する用途に供される場合には、それに応じたT_gを有する熱融着成分を含有する耐熱性フィルムを使用するため240℃以上の加熱温度が好ましい。プレスロールの材質はゴム、金属等、特に限定しないが、例えば、ラミネート温度が280℃以上の高温になる場合は、ゴムロールのゴムが劣化するため使用できず、このような場合は金属ロールが好ましい。加圧方式についても所定の圧力を加えることができるものであれば特に制限されず、例えば、油圧方式、空気圧方式、ギャップ間圧力方式等が挙げられる。上記圧力は特に限定されない。

【0034】

本発明における保護材料は、ラミネートした製品のシワ発生等の外観不良から保護する目的を果たすものであれば特に制限されず、紙、金属箔、プラスチックフィルム等が挙げられる。中でも、使いやすさ、コスト等の理由によりプラスチックフィルムが好ましく、加工時の温度に耐え得るものでなければならぬため、非熱可塑性ポリイミドフィルム、アラミドフィルム、ポリエーテルエーテルケトンフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリアリレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム等の耐熱性フィルムが好ましい。さらに250℃で加工する場合は、それ以上の耐熱性を有する耐熱性フィルムを使用する必要がある。

あるため、非熱可塑性ポリイミドフィルムが好適である。

【0035】

保護材料の厚みは特に限定しないが、ラミネート後の積層板のシワ形成を抑制する目的から、 $50\mu\text{m}$ 以上の厚みを有することが好ましい。保護材料の厚みが $75\mu\text{m}$ 以上であればシワ形成をほぼ完全に抑制できるため、さらに好ましい。また、保護材料は被積層材料と軽く密着するものであれば、特に表面処理等を施す必要はないが、必要に応じて密着性を抑制するために表面処理等を施してもかまわない。また、保護材料と被積層材料が軽く密着するようなものであれば、銅箔表面の酸化を防ぐ目的で施された防錆処理等、他の目的で施した表面処理であっても構わない。なお、ここで軽く密着という状態は、保護フィルムと被積層材料が何も力を加えない状態で双方が剥離しない状態をいい、手で剥がすと簡単に剥がれる状態を言う。

【0036】

本発明は、耐熱性フィルムに金属箔を貼り合わせた後の冷却過程において、積層板の端部の温度が中央部に比べて、同じ若しくはそれ以上の温度で冷却されることを特徴とする。前記中央部と端部における温度調整であるが、中央部と端部の温度調整ができる機構を有するものにより、特に制限無く実施できる。例をあげると、幅方向に温度制御できるヒーター方式や、加熱ロール方式、加熱オープン方式等があげられる。上記ヒーターは所定の温度に調整できるものならば特に制限はなく、遠赤ヒーターであっても近赤ヒーターであっても使用できる。

【0037】

前記中央部と端部の温度差は、端部波うち改善効果の点から、端部の方が 40°C 以上高いことが好ましく、さらには 60°C 以上の温度差がより好ましい。

【0038】

以下実施例を記載して本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみによって限定されるものではない。

【0039】

【実施例】

実施例中のガラス転移温度 (T_g) は、島津製作所製 DSC CELL S

CC-41 (示差走査熱量計) により、窒素気流下、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて、室温から 400°C までの温度範囲で測定した。熱ラミネート装置は、図1に示すような構成のものをを用いた。貼り合わせ後の冷却過程において、幅方向に温度制御できるように、市販の赤外線ヒーターを用いてサンプルの中央部と端部の温度をコントロールできるように配置した (図2参照)。

【0040】

端部波うちの度合いは、図3に示すように、波うちの食い込み度合い W (mm) と波打ち高さ d (mm) であらわした。なお、端部波うち度合として、波うちの食い込み度合い (W) が 0 より大きく 30 mm 以下であるものを○、 30 mm より大きく 60 mm 以下を△、 60 mm より大きいものを×と評価した。

【0041】

(実施例1～3)

非熱可塑性ポリイミドフィルムの両面に T_g が 240°C の熱可塑性ポリイミド樹脂成分を有する3層構造であって、 $25\text{ }\mu\text{m}$ 厚、幅 260 mm のフィルム (鐘淵化学工業株式会社製 PIXEO BP HC-142) を使用し、その両側に $18\text{ }\mu\text{m}$ の電解銅箔 (三井金属工業製 3EC-VLP) を配し、さらにその両側に保護フィルムとして $125\text{ }\mu\text{m}$ 厚のポリイミドフィルム (鐘淵化学工業株式会社製 アピカル125NPI) を配して、熱ロールラミネート装置により、図1のようなパスラインで温度 380°C 、線速 2.0 m/min 、ラミネート圧 200 N/cm の条件でラミネートした。その後、保護フィルムとラミネートされたフレキシブル積層板が軽く密着した状態で常温まで冷却し、冷却後、フレキシブル積層板から保護フィルムを剥離してフレキシブル積層板を製造した。表1に積層板の端部と中央部の温度差条件を示す。その結果、積層板の端部に波うちが少なく、外観が良好なフレキシブル積層板を得ることができた。

【0042】

(比較例1、2)

表1に示す温度差条件に変更した以外は、実施例1～3と同様にして、フレキシブル積層板を製造した。その結果、積層板の端部波うちが大きく、外観不良と

なった。

【0043】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
(端部の温度) - (中央の温度)	℃	60	40	20	-20	-40
端部波うち度合い		◎	○	△	×	×
波うちの食い込み (W)	mm	0	20	40	100	120
波うち高さ (d)	mm	0	1	1	4~6	5~7

【0044】

【発明の効果】

本発明の積層板の製造方法により得られた積層板は、外観良好であり、端部波うち等が抑制される。従って、特に電子電気機器用に好適な耐熱性フレキシブル積層板を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は、熱ラミネート装置の概念図である。

【図2】

図2は、端部波うち改善用ヒーターの概念図である。

【図3】

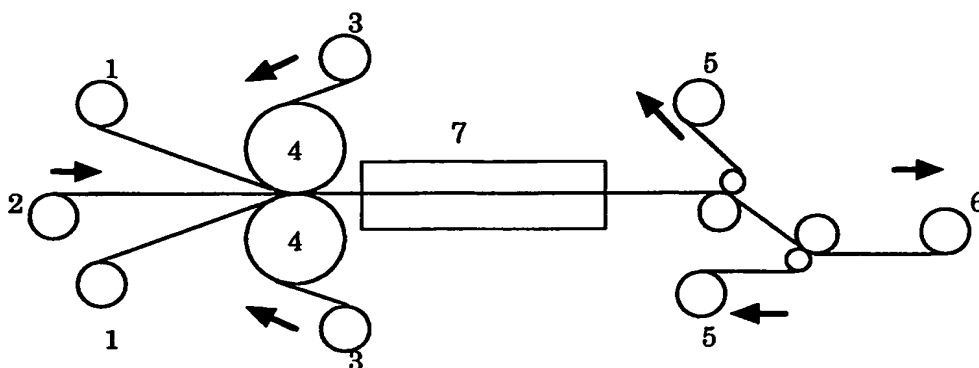
図3は、波うちの状態を示した図である。

【符号の説明】

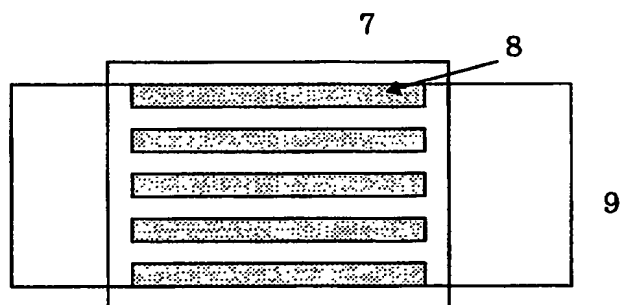
- 1 銅箔
- 2 熱融着性を有する耐熱性フィルム
- 3 保護材料
- 4 熱ロールラミネート装置
- 5 保護材料巻取装置
- 6 製品巻取装置
- 7 端部波うち改善ヒーター
- 8 遠赤外線ヒーター
- 9 サンプル

【書類名】 図面

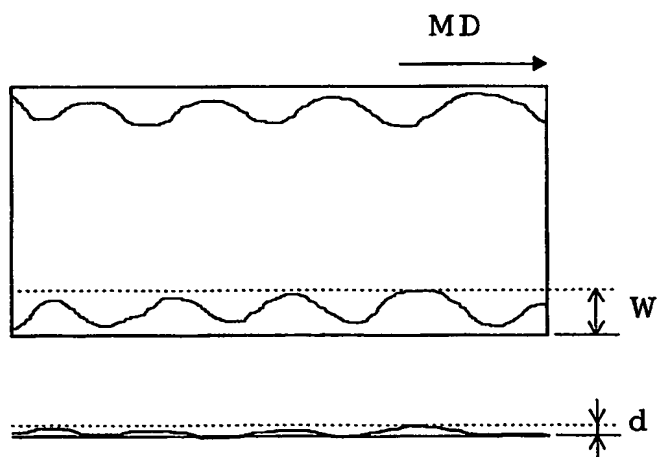
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、ラミネートされた積層板に端部波うちが生じ、回路パターン形成工程で積層板を固定できない問題を回避し、外観が良好な積層板の製造方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 熱融着性を有する耐熱性フィルムに金属箔を連続的に貼り合わせてなる積層板の製造方法であって、貼り合わせ後の冷却過程において、積層板の端部の温度が中央部に比べて、同じ若しくはそれ以上の温度で冷却されることを特徴とする積層板の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 3 2 3 9 6 6

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 9 4 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号

氏 名

鐘淵化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.